



5

PCT WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

| | | |
|---|-----------|--|
| (51) Internationale Patentklassifikation ⁵ : C04B 35/00 | A1 | (11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 93/21127 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 28. Oktober 1993 (28.10.93) |
| (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP93/00871 (22) Internationales Anmeldedatum: 8. April 1993 (08.04.93) (30) Prioritätsdaten: P 42 12 633.9 15. April 1992 (15.04.92) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): INSTITUT FÜR NEUE MATERIALIEN GEMEINNÜTZIGE GMBH [DE/DE]; Universität des Saarlandes, Gebäude 43, Im Stadtwald, D-6600 Saarbrücken (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): NASS, Rüdiger [DE/DE]; Weiherstraße 7, D-6601 Riegelsberg (DE). SCHMIDT, Helmut [DE/DE]; Im Königsfeld 29, D-6604 Saarbrücken-Güdingen (DE). SCHMITT, Peter [DE/DE]; Illinger Straße 143, D-6601 Heusweiler (DE). | | (74) Anwalt: BARZ, Peter; Siegfriedstraße 8, D-8000 München 40 (DE). (81) Bestimmungsstaaten: JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i> |
| (54) Title: METHOD OF MANUFACTURING SURFACE-MODIFIED CERAMIC POWDERS WITH PARTICLES IN THE NANOMETRE SIZE (54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG OBERFLÄCHENMODIFIZIERTER NANOSKALIGER KERAMISCHER PULVER (57) Abstract <p>In the method described, the degree of agglomeration of the nanometre-size particles can be readily checked, thus enabling dispersions of particles of this kind to be produced with high solids contents. The method calls for the unmodified powder to be dispersed in water and/or an organic solvent in the presence of a low-molecular organic compound including a functional group which can react and/or interact with groups present on the surface of the powder particles. The dispersant may subsequently be wholly or partly removed.</p> (57) Zusammenfassung <p>Beschrieben wird ein Verfahren zur Herstellung oberflächenmodifizierter nanoskaliger keramischer Pulver, mit dem sich die Agglomeration der nanoskaligen Teilchen gut kontrollieren läßt und das demgemäß die Herstellung derartiger Teilchendisersionen mit hohen Feststoffgehalten zuläßt. Bei diesem Verfahren wird das unmodifizierte Pulver in Anwesenheit einer niedrigmolekularen organischen Verbindung, die über eine funktionelle Gruppe verfügt, die mit an der Oberfläche der Pulverteilchen vorhandenen Gruppen reagieren und/oder wechselwirken kann, in Wasser und/oder einem organischen Lösungsmittel dispergiert. Daraufhin kann das Dispergiermittel gegebenenfalls ganz oder teilweise entfernt werden.</p> | | |

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Code, die zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

| | | | | | |
|----|--------------------------------|----|-----------------------------------|----|--------------------------------|
| AT | Österreich | FR | Frankreich | MR | Mauritanien |
| AU | Australien | GA | Gabon | MW | Malawi |
| BB | Barbados | GB | Vereinigtes Königreich | NL | Niederlande |
| BE | Belgien | CN | Guinea | NO | Norwegen |
| BF | Burkina Faso | GR | Griechenland | NZ | Neuseeland |
| BG | Bulgarien | HU | Ungarn | PL | Polen |
| BJ | Benin | IE | Irland | PT | Portugal |
| BR | Brasilien | IT | Italien | RO | Rumänien |
| CA | Kanada | JP | Japan | RU | Russische Föderation |
| CF | Zentrale Afrikanische Republik | KP | Demokratische Volksrepublik Korea | SD | Sudan |
| CG | Kongo | KR | Republik Korea | SE | Schweden |
| CH | Schweiz | KZ | Kasachstan | SK | Slowakische Republik |
| CI | Côte d'Ivoire | LI | Liechtenstein | SN | Senegal |
| CM | Kamerun | LK | Sri Lanka | SU | Sowjet Union |
| CS | Tschechoslowakei | LU | Luxemburg | TD | Tschad |
| CZ | Tschechische Republik | MC | Monaco | TG | Togo |
| DE | Deutschland | MG | Madagaskar | UA | Ukraine |
| DK | Dänemark | ML | Mali | US | Vereinigte Staaten von Amerika |
| ES | Spanien | MN | Mongolei | VN | Vietnam |
| FI | Finnland | | | | |

WO 93/21127

PCT/EP93/00871

1

VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG OBERFLÄCHENMODIFIZIERTER
NANOSKALIGER KERAMISCHER PULVER

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung oberflächenmodifizierter nanoskaliger keramischer Pulver. Insbesondere betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren der genannten Art, mit dem sich der Agglomerationszustand nanoskaliger Partikel in einer Suspension kontrollieren läßt und das demgemäß zur Herstellung von Suspensionen bzw. Massen mit hohen Feststoffgehalten herangezogen werden kann.

Unter "nanoskaligen Teilchen" bzw. "nanoskaligen Pulvern" sollen im folgenden Teilchen bzw. Pulver verstanden werden, bei denen die durchschnittliche Teilchengröße nicht mehr als 100 nm, insbesondere nicht mehr als 50 nm und besonders bevorzugt nicht mehr als 30 nm beträgt.

Bei der Verarbeitung von nanodispersen Materialien (Teilchen, Pulvern) existieren im wesentlichen zwei Probleme, nämlich:

- (a) die Kontrolle der Teilchenagglomeration bei der Verarbeitung dieser Materialien und
- (b) die Herstellung von verarbeitungsfähigen keramischen Massen mit hohen Feststoffgehalten.

Hinsichtlich des Problems (a) ist festzustellen, daß beim Übergang von sub-mikron zu nanoskaligen keramischen Pulvern allgemein eine Zunahme der Agglomeration beobachtet wird. Dies ist darauf zurückzuführen, daß mit abnehmender Teilchengröße auch schwache Wechselwirkungskräfte, wie z.B. die van der Waals-Kräfte, erheblich an Bedeutung gewinnen bzw. dominieren. Hinzu kommt, daß die Partikeloberfläche immer mit funktionellen, d.h. kondensationsfähigen, Gruppen belegt ist. Diese sind bei konventionellen Submikronpulvern nur insoweit von Bedeutung, als sie als Wechselwirkungszentren für erforderliche organische Prozeßhilfsmittel (Dispergierhilfsmittel, Bindemittel, usw.) herangezogen werden können. Aufgrund des großen Oberflächen-zu-Volumen-Verhältnisses bei nanodispersen Mate-

WO 93/21127

PCT/EP93/00871

2

rialien kommt den Oberflächengruppen aber auch in einer anderen Hinsicht große Bedeutung zu. Zum einen können sie ebenfalls als Reaktionszentren für organische Prozeßhilfsmittel dienen. Zum anderen können sie aber auch durch Kondensationsreaktionen zwischen einzelnen Partikeln zur Bildung harter Agglomerate führen. Die Partikel sind dann quasi über Sinterhalse miteinander verbunden. Es ist daher wünschenswert, Verfahren zu entwickeln, mit denen die Agglomeration soweit zu beherrschen ist, daß kontrolliert agglomerierte Pulver erhalten werden können. Des weiteren wäre es günstig, wenn mit diesen Verfahren die reaktive Oberfläche nach außen abgeschirmt und so eine interpartikuläre Kondensation verhindert werden könnte.

Zum obigen Problem (b) kann bemerkt werden, daß die Herstellung von keramischen Massen mit hohen Feststoffgehalten und auf ein Formgebungsverfahren abgestimmten Verarbeitungseigenschaften erhebliche Schwierigkeiten bereitet. Zur Vermeidung von Agglomeraten, die in grünen wie auch in gesinterten Körpern zu gravierenden Defekten führen können, wird allgemein in Suspensionen gearbeitet. Zur Suspensionsstabilisierung werden Dispergierhilfsmittel zugesetzt, die die Aufgabe haben, eine Agglomeration zu verhindern und der Suspension die benötigten Verarbeitungseigenschaften zu verleihen. Bei der Suspensionsstabilisierung können zwei prinzipielle Möglichkeiten unterschieden werden, nämlich die elektrostatische und die sterische Stabilisierung. Die elektrostatische Stabilisierung hat den Nachteil, daß aufgrund des großen hydrodynamischen Radius der suspendierten Partikel nur geringe Feststoffgehalte realisiert werden können. Demgegenüber bietet die sterische Stabilisierung die prinzipielle Möglichkeit, Suspensionen mit hohen Feststoffgehalten aus nanoskaligen Materialien herzustellen, da hier der hydrodynamische Partikelradius viel kleiner ist.

35

Die Vorteile der sterischen Stabilisierung wurden am Beispiel von nanodispersen SiO_2 bereits gezeigt. Als Dispergierhilfs-

WO 93/21127

PCT/EP93/00871

3

mittel wurden hier allgemein nicht-ionische organische Polymere (z.B. Polymethylmethacrylat) eingesetzt, die auf der Partikeloberfläche adsorbiert werden. Der Nachteil einer derartigen Stabilisierung ist, daß auch hiermit nur maximale Feststoffgehalte von ca. 20 bis 30 Vol.-% realisierbar sind und eine Übertragbarkeit auf von SiO_2 verschiedene Stoffsysteme nur mit erheblichen Einschränkungen möglich ist. Dies liegt vor allem daran, daß die für ein Material spezifischen oberflächenchemischen Eigenschaften (z.B. saure/basische Eigenschaften) nicht berücksichtigt werden können.

Es ist daher ebenfalls wünschenswert, ein Verfahren bereitzustellen, mit dem es möglich ist, die Partikeloberfläche durch entsprechende chemische Verbindungen so zu modifizieren, daß die Partikel gegenüber interpartikulären Kondensationsreaktionen abgeschirmt werden, so daß ein optimaler Dispergiergrad erreicht und hohe Feststoffgehalte der Dispersion realisiert werden können.

Der vorliegenden Erfindung liegt somit die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren bereitzustellen, mit dessen Hilfe die oben erläuterten Probleme (a) und (b) gelöst werden können.

Erfindungsgemäß wird diese Aufgabe gelöst durch ein Verfahren zur Herstellung oberflächenmodifizierter nanoskaliger keramischer Pulver, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man das unmodifizierte Pulver in Anwesenheit mindestens einer niedrigmolekularen organischen Verbindung, die über mindestens eine funktionelle Gruppe verfügt, die mit den Oberflächengruppen der Pulverteilchen reagieren und/oder wechselwirken kann, in Wasser und/oder einem organischen Lösungsmittel dispergiert und daraufhin das Dispergiermittel gegebenenfalls ganz oder teilweise entfernt.

Als unmodifizierte keramische Materialien (dichte nanoskalige Partikel), die im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt werden können, eignen sich insbesondere (gemischte) Metalloxide,

WO 93/21127

PCT/EP93/00871

4

wie z.B. (gegebenenfalls hydratisiertes) Al_2O_3 , teil- und vollstabilisiertes ZrO_2 , Mullit, Cordierit, Perowskite, z.B. BaTiO_3 , PZT, PLZT usw. Beispiele für andere geeignete Ausgangsmaterialien sind Nichtoxide, wie z.B. Carbide, Nitride, Boride und Carbonitride. Konkrete Beispiele hierfür sind SiC , Si_3N_4 , B_4C , BN, TiB_2 , TiN, TiC und Ti(C,N) . Selbstverständlich können auch Mischungen von Oxiden bzw. Nichtoxiden und Mischungen aus Oxiden und Nichtoxiden eingesetzt werden.

10 Ein erfindungsgemäß besonders bevorzugtes keramisches Ausgangsmaterial ist Böhmit ($\gamma\text{-AlO(OH)}$).

15 Als Oberflächenmodifikator, d.h. als oberflächenmodifizierende niedrigmolekulare organische (= kohlenstoffhaltige) Verbindung, die über mindestens (und vorzugsweise) eine funktionelle Gruppe verfügt, die mit an der Oberfläche der Pulverteilchen vorhandenen Gruppen reagieren und/oder (zumindest) wechselwirken kann, eignen sich insbesondere Verbindungen mit einem Molekulargewicht, das nicht höher als 500, vorzugsweise nicht höher als 350 und insbesondere nicht höher als 200 ist. Derartige Verbindungen sind vorzugsweise unter Normalbedingungen flüssig und im Dispergiermedium löslich oder zumindest emulgierbar.

25 Derartige Verbindungen weisen vorzugsweise nicht mehr als insgesamt 15, insbesondere nicht mehr als insgesamt 10 und besonders bevorzugt nicht mehr als 8 Kohlenstoffatome auf. Die funktionellen Gruppen, die diese Verbindungen tragen müssen, richten sich in erster Linie nach den Oberflächengruppen des jeweils eingesetzten keramischen Ausgangsmaterials und darüber hinaus auch nach der gewünschten Wechselwirkung. Besonders bevorzugt wird es, wenn zwischen den funktionellen Gruppen der oberflächenmodifizierenden Verbindung und den Oberflächengruppen der keramischen Partikel eine Säure/Base-Reaktion nach Bronsted oder Lewis stattfinden kann (einschließlich Komplexbildung und Adduktbildung). Ein Beispiel für eine andere geeignete Wechselwirkung ist die Dipol-Dipol-Wechselwirkung.

WO 93/21127

PCT/EP93/00871

5

Beispiele für bevorzugte funktionelle Gruppen sind somit Carbonsäuregruppen, (primäre, sekundäre und tertiäre) Aminogruppen und C-H-acide Gruppierungen. Es können auch mehrere dieser Gruppen gleichzeitig in einem Molekül vorhanden sein (Betaine, Aminosäuren, EDTA, usw.).

Demgemäß sind Beispiele für besonders bevorzugte Oberflächenmodifikatoren gesättigte oder ungesättigte Mono- und Polycarbonsäuren (vorzugsweise Monocarbonsäuren) mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen (z.B. Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure, Pentansäure, Hexansäure, Acrylsäure, Methacrylsäure, Crotonsäure, Citronensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Oxalsäure, Maleinsäure und Fumarsäure). Eine besonders bevorzugte Monocarbonsäure ist Propionsäure. Bei den ungesättigten Carbonsäuren besteht zusätzlich die Möglichkeit, daß mit Hilfe der ethylenisch ungesättigten Doppelbindung eine Vernetzung durchgeführt werden kann.

Beispiele für weitere geeignete Oberflächenmodifikatoren sind Mono- und Polyamine, insbesondere solche der allgemeinen Formel $R_{3-n}NH_n$, worin $n = 0, 1$ oder 2 und die Reste R unabhängig voneinander Alkylgruppen mit 1 bis 12, insbesondere 1 bis 6 und besonders bevorzugt 1 bis 4 Kohlenstoffatomen darstellen (z.B. Methyl, Ethyl, n- und i-Propyl und Butyl) und Ethylenpolyamine (z.B. Ethylendiamin, Diethylentriamin etc.); β -Dicarbonylverbindungen mit 4 bis 12, insbesondere 5 bis 8 Kohlenstoffatomen, wie z.B. Acetylaceton, 2,4-Hexandion, 3,5-Heptandion, Acetessigsäure und Acetessigsäure- C_1 - C_4 -Alkylester; Organoalkoxysilane, wie z.B. diejenigen, die zur Oberflächenmodifizierung von kolloidaler Kieselsäure eingesetzt werden (z.B. solche der allgemeinen Formel $R_{4-m}Si(OR')_m$ worin die Gruppen R and R' unabhängig voneinander C_1 - C_4 -Alkyl darstellen und m 1, 2, 3 oder 4 ist); und modifizierte Alkoholate, bei denen ein Teil der OR-Gruppen (R wie oben definiert) durch inerte organische Gruppen substituiert ist und über die noch vorhandenen OR-Gruppen eine Anbindung (Kondensation) auf

WO 93/21127

PCT/EP93/00871

6

- der Partikeloberfläche erfolgt und die organischen Gruppen die Abschirmung übernehmen. Beispiele hierfür sind z.B. Zirkon- und Titanalkoholate $M(OR)_4$ ($M = Ti, Zr$), bei denen ein Teil der OR-Gruppen durch einen Komplexbildner, wie z.B. eine β -Dicarbonylverbindung oder eine (Mono)carbonsäure ersetzt ist. Wird eine ethylenisch ungesättigte Verbindung (wie z.B. Methacrylsäure) als Komplexbildner eingesetzt, kann darüber hinaus auch eine Vernetzung stattfinden (siehe oben).
- Als Dispergiermedium werden vorzugsweise Wasser und/oder organische Lösungsmittel eingesetzt. Ein besonders bevorzugtes Dispergiermedium ist destilliertes (reines) Wasser. Als organische Lösungsmittel eignen sich sowohl polare als auch unpolare und aprotische Lösungsmittel. Beispiele hierfür sind Alkohole, wie z.B. aliphatische Alkohole mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen (insbesondere Methanol, Ethanol, n- und i-Propanol und Butanol); Ketone, wie z.B. Aceton und Butanon; Ester, wie z.B. Essigsäureethylester; Ether, wie z.B. Diethylether, Tetrahydrofuran und Tetrahydropyran; Amide, wie z.B. Dimethylacetamid und Dimethylformamid; Sulfoxide und Sulfone, wie z.B. Sulfolan und Dimethylsulfoxid; und aliphatische (gegebenenfalls halogenierte) Kohlenwasserstoffe, wie z.B. Pentan, Hexan und Cyclohexan. Selbstverständlich können auch Mischungen derartiger Lösungsmittel eingesetzt werden.
- Das eingesetzte Dispergiermedium hat vorzugsweise einen Siedepunkt, der eine problemlose Entfernung desselben durch Destillation (gegebenenfalls unter Vakuum) ermöglicht. Bevorzugt werden Lösungsmittel mit einem Siedepunkt unter $200^{\circ}C$, insbesondere unter $150^{\circ}C$.
- Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens beträgt der Gehalt an Dispergiermedium im allgemeinen 40 bis 90, vorzugsweise 50 bis 80 und insbesondere 55 bis 75 Gew.-%. Der Rest der Dispersion setzt sich aus Ausgangspulver und niedermolekularer organischer Verbindung (Oberflächenmodifikator)

WO 93/21127

PCT/EP93/00871

7

zusammen. Dabei beträgt das Gewichtsverhältnis keramisches Pulver/Oberflächenmodifikator im allgemeinen 100:1 bis 4:1, insbesondere 50:1 bis 8:1 und besonders bevorzugt 25:1 bis 10:1.

5

Das erfindungsgemäße Verfahren wird vorzugsweise bei einer Temperatur von Raumtemperatur (ca. 20°C) bis zur Siedetemperatur des Dispergiermediums durchgeführt. Besonders bevorzugt sind Dispergiertemperaturen im Bereich von 50 bis 100°C.

10

Die Dispergierzeit hängt insbesondere von der Art der eingesetzten Materialien ab, beträgt aber im allgemeinen einige Minuten bis mehrere Stunden, z.B. 1 bis 24 Stunden.

15

Nach Beendigung der Oberflächenmodifizierung kann die erhaltene Dispersion (Suspension) entweder als solche weiterverarbeitet werden (siehe unten) oder das Dispergiermedium wird ganz oder teilweise (z.B. bis zu einer gewünschten Feststoffkonzentration) entfernt. Ein besonders bevorzugtes Verfahren zur Entfernung des Dispergiermediums (insbesondere wenn das Dispergiermedium Wasser umfaßt) ist die Gefriertrocknung.

20

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhaltene Suspension bzw. das trockene oberflächenmodifizierte nanoskalige keramische Pulver kann dann zwecks Herstellung von Grünkörpern bzw. Sinterkörpern weiter verarbeitet werden. Eine besonders bevorzugte Weiterverarbeitung ist die Herstellung von Extrusionsmassen, die nach der Extrusion zu fertigen Formkörpern gesintert werden können. Hierbei geht man gewöhnlich so vor, daß man pro 100 Gew.-Teile Extrusionsmasse 20 bis 80, insbesondere 30 bis 70 und besonders bevorzugt 40 bis 60 Gew.-Teile oberflächenmodifiziertes Pulver (entweder als solches oder in Form einer z.B. wie oben hergestellten Dispersion), 10 bis 70, insbesondere 20 bis 60 und besonders bevorzugt 30 bis 50 Gew.-Teile Dispergiermedium und 0,5 bis 20, insbesondere 2 bis 15, besonders bevorzugt 5 bis 10 Gew.-Teile Additive, die aus

30

35

WO 93/21127

PCT/EP93/00871

8

Bindemitteln, Plastifizierungsmitteln und Mischungen davon ausgewählt werden, eingesetzt.

Die erwähnten Bindemittel und Plastifizierungsmittel werden vorzugsweise aus modifizierten Cellulosen (z.B. Methylcellulose, Ethylcellulose, Propylcellulose und Carboxy-modifizierte Cellulose), Polyalkylenglykolen (insbesondere Polyethylenglykol und Polypropylenglykol, vorzugsweise mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht von 400 bis 50.000), Dialkylphthalaten (z.B. Dimethylphthalat, Diethylphthalat, Dipropylphthalat und Dibutylphthalat) und Mischungen dieser Substanzen ausgewählt. Selbstverständlich können auch andere Binde- und Plastifizierungsmittel eingesetzt werden, wie z.B. Polyvinylalkohol etc.

Die obigen Bindemittel und Plastifizierungsmittel werden benötigt, um eine extrusionsfähige Masse und eine ausreichende Formstabilität nach der Formgebung zu gewährleisten.

Nach gründlicher Durchmischung der obigen Komponenten (z.B. in einer herkömmlichen Mischvorrichtung) kann ein Teil des Dispergiermediums (vorzugsweise im Vakuum) wieder entfernt werden, bis die Extrusionsmasse den gewünschten Feststoffgehalt aufweist. Bevorzugte Feststoffgehalte der Extrusionsmasse liegen bei mindestens 30 und insbesondere mindestens 40 Vol.-%.

Nach der Extrusion kann der extrudierte Formkörper in herkömmlicher Weise getrocknet und daraufhin zum fertigen Sinterkörper weiterverarbeitet werden. Die in der obigen Weise hergestellten extrudierten Körper sind in der Regel durchscheinend (transluzent) und können rißfrei getrocknet werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren ermöglicht es, die Agglomeration von nanoskaligen keramischen Pulvern zu kontrollieren, wodurch es möglich wird, Dispersionen derartiger Teilchen mit

WO 93/21127

PCT/EP93/00871

9

hohen Feststoffgehalten in zufriedenstellender Weise herzustellen.

Die folgenden Beispiele dienen der weiteren Erläuterung der vorliegenden Erfindung, ohne diese jedoch zu beschränken. In diesen Beispielen wurde handelsübliches Böhmitpulver (Dispersal Alumina, Hersteller Fa. Condea) eingesetzt, dessen Agglomeratgröße zu 83,4% unter 25 µm lag. Die Primärpartikelgröße des Pulvers lag bei 10 bis 15 nm.

BEISPIEL 1

Herstellung eines mit 10 Gew.-% Propionsäure oberflächenmodifizierten Böhmitpulvers

Aus 72,5 Gew.-% destilliertem Wasser, 2,5 Gew.-% Propionsäure und 25 Gew.-% Böhmitpulver wurde eine Suspension hergestellt, die daraufhin unter Rückfluß bei ständigem Rühren 16 Stunden lang erhitzt wurde. Danach wurde die Suspension abgekühlt und über einen Gefriertrocknungsvorgang (-20°C, 20 kPa) in ein Pulver aus oberflächenmodifizierten Böhmitpartikeln überführt.

BEISPIEL 2

Herstellung von mit 5 Gew.-% Propionsäure oberflächenmodifiziertem Böhmitpulver

Aus 73,75 Gew.-% destilliertem Wasser, 1,25 Gew.-% Propionsäure und 25,0 Gew.-% Böhmitpulver wurde eine Suspension hergestellt, die anschließend 16 Stunden unter ständigem Rühren am Rückfluß erhitzt wurde. Daraufhin wurde die Suspension abgekühlt und über einen Gefriertrocknungsvorgang (-20°C, 20 kPa) in ein Pulver aus oberflächenmodifizierten Böhmitpartikeln überführt.

BEISPIEL 3

Herstellung von Extrusionsmassen aus gefriergetrocknetem oberflächenmodifiziertem Böhmitpulver

WO 93/21127

PCT/EP93/00871

10

Zur Herstellung von strukturviskosen hochkonzentrierten Böhmitpasten aus gefriergetrocknetem oberflächenmodifiziertem Böhmitpulver wurden folgende Komponenten eingesetzt:

- 5 - oberflächenmodifiziertes Böhmitpulver (ca. 6 Gew.-% Propionsäure)
- destilliertes Wasser (30 bis 35 Gew.-%)
- modifizierte Cellulosen (2 bis 3 Gew.-%)
- Polyethylenglykole unterschiedlichen Molekulargewichts (2 bis 7 Gew.-%)
- 10 - Dialkylphthalate (0 bis 2 Gew.-%).

15 In einem konkreten Beispiel wurde aus 59 Gew.-% des obigen oberflächenmodifizierten Böhmitpulvers, 35 Gew.-% destilliertem Wasser, 2 Gew.-% Methylcellulose, 2 Gew.-% Polyethylenglykol (durchschnittliches Molekulargewicht <10.000) und 2 Gew.-% Dibutylphthalat eine Paste hergestellt. Zu diesem Zweck wurden dem Böhmitpulver in einem auf 50°C vorgeheizten Knetter die entsprechenden Zuschlagstoffe zugegeben, nachdem diese in dem auf 50°C erwärmten destillierten Wasser aufgelöst worden waren. Nach Evakuierung der Mischkammer (Druck <10 kPa) wurde 20 nach einigen Minuten eine hochkonzentrierte, transluzente extrusionsfähige Böhmitpaste erhalten. Es wurden Feststoffgehalte von über 40 Vol.-% erreicht.

25

BEISPIEL 4

Herstellung von Extrusionsmassen aus modifizierten Böhmitsuspensionen

Zur Herstellung von strukturviskosen hochkonzentrierten Böhmitpasten aus Böhmitsuspensionen wurden folgende Komponenten eingesetzt:

- 30 - Böhmitsuspensionen (mit 5 oder 10 Gew.-% Propionsäure modifizierte Böhmitpulver)
- modifizierte Cellulosen (2 bis 3 Gew.-%)
- Polyethylenglykole unterschiedlichen Molekulargewichts (2 bis 7 Gew.-%)
- 35 - Dialkylphthalate (0 bis 2 Gew.-%).

WO 93/21127

PCT/EP93/00871

11

In einem konkreten Beispiel wurde aus 91 Gew.-% der in Beispiel 1 oder Beispiel 2 hergestellten Böhmitsuspension, 2 Gew.-% Methylcellulose, 3 Gew.-% Polyethylenglykol (durchschnittliches Molekulargewicht unter 600), 3 Gew.-% Polyethylenglykol (durchschnittliches Molekulargewicht ca. 6.000) und 1 Gew.-% Dibutylphthalat eine Böhmitpaste hergestellt. Zu diesem Zweck wurden der Böhmitsuspension in einem auf 50°C vorgeheizten Knetter die entsprechenden Additive direkt zugegeben. Nach Abziehen des überschüssigen Wassers durch Evakuierung der Mischkammer (Druck <10 kPa) erhielt man eine hochkonzentrierte extrusionsfähige Böhmitpaste. Es wurden Feststoffgehalte von über 40 Vol.-% erreicht.

BEISPIEL 5

Extrusion von hochkonzentrierten nanokristallinen Böhmitpasten
Zur Extrusion der in den Beispielen 3 und 4 hergestellten Böhmitpasten wurde ein Kolbenextruder mit einem Kolbendurchmesser von 50 mm verwendet. Es wurden bei einer Temperatur von 50°C Rohre mit einem Außendurchmesser von 16 mm und einer Wandstärke von 2 mm extrudiert. Die rißfreien und homogenen Rohre zeigten ein hohes transluzentes Verhalten.

BEISPIEL 6

Trocknung nanokristalliner Böhmitrohre
Die in Beispiel 5 hergestellten extrudierten Rohre wurden durch Gefriertrocknung (20 kPa, -20°C) innerhalb von 24 Stunden in Grünkörper überführt, die rißfrei und nicht verzogen waren. Die Trocknungsschwindung betrug maximal 5% bei einem Feuchtigkeitsverlust von ca. 25 Gew.-%.

30

WO 93/21127

PCT/EP93/00871

12

PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Herstellung oberflächenmodifizierter
nanoskaliger keramischer Pulver, dadurch
5 gekennzeichnet, daß man das unmodifizierte Pulver in
Anwesenheit mindestens einer niedrigmolekularen
organischen Verbindung, die über mindestens eine
funktionelle Gruppe verfügt, die mit an der Oberfläche
der Pulverteilchen vorhandenen Gruppen reagieren
10 und/oder wechselwirken kann, in Wasser und/oder einem
organischen Lösungsmittel dispergiert und daraufhin
das Dispergiermittel gegebenenfalls ganz oder
teilweise entfernt.
- 15 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß
das keramische Pulver aus Metall(misch)oxiden und Car-
biden, Nitriden, Boriden und Carbonitriden von
Metallen und Nichtmetallen und Mischungen davon
ausgewählt wird und insbesondere Böhmit umfaßt.
- 20 3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß
die niedrigmolekulare organische Verbindung ein
Molekulargewicht von nicht mehr als 500, insbesondere
nicht mehr als 350 aufweist.
- 25 4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß
die niedrigmolekulare organische Verbindung aus
aliphatischen, gesättigten oder ungesättigten C₁-C₁₂
Monocarbonsäuren, Aminen der Formel R_{3-n}NH_n, worin
30 n = 0, 1 oder 2 und die Reste R unabhängig vonein-
ander Alkylgruppen mit 1 bis 12, insbesondere 1 bis 6,
Kohlenstoffatomen darstellen, β-Dicarbonylverbindungen
mit 4 bis 12, insbesondere 5 bis 8 Kohlenstoffatomen,
modifizierten Alkoholaten und Organoalkoxysilanen
35 ausgewählt wird.

WO 93/21127

PCT/EP93/00871

13

5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Dispergiermedium Wasser und/oder organische Lösungsmittel umfaßt.
- 5 6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß 40 bis 90, und insbesondere 50 bis 80 Gew.-% Dispergiermedium, bezogen auf das Gesamtgewicht von Dispergiermedium, keramischem Pulver und niedrigmolekularer organischer Verbindung, eingesetzt werden.
- 10 7. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Gewichtsverhältnis keramisches Pulver/niedrigmolekulare organische Verbindung 100:1 bis 4:1, insbesondere 50:1 bis 8:1 beträgt.
- 15 8. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Dispergierung bei einer Temperatur von 20°C bis zur Siedetemperatur des Dispergiermediums, vorzugsweise bei 50 bis 100°C, durchgeführt wird.
- 20 9. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Dispergiermedium durch Gefriertrocknung entfernt wird.
- 25 10. Oberflächenmodifizierte nanoskalige keramische Pulver bzw. Pulverdispersionen, erhältlich nach dem Verfahren von Anspruch 1.
- 30 11. Verfahren zur Herstellung von Extrusionsmassen, dadurch gekennzeichnet, daß man Pulver bzw. Pulverdispersionen nach Anspruch 10 verwendet.
- 35 12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß pro 100 Gew.-Teile Extrusionsmasse 20 bis 80, insbesondere 30 bis 70 Gew.-Teile oberflächenmodifiziertes Pulver, 10 bis 70, insbesondere 20 bis 60 Gew.-Teile Dispergiermedium und

WO 93/21127

PCT/EP93/00871

14

0,5 bis 20, insbesondere 2 bis 15 Gew.-Teile Additive, die aus Bindemitteln, Plastifizierungsmitteln und Mischungen davon ausgewählt sind, eingesetzt werden.

5 13. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß das oberflächenmodifizierte Pulver als solches oder in Form einer Dispersion eingesetzt wird.

10 14. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß die Bindemittel und Plastifizierungsmittel aus modifizierten Cellulosen, Polyalkylenglykolen, Dialkylphthalaten und Mischungen davon ausgewählt werden.

15 15. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß das Dispergiermedium entfernt wird, bis ein Feststoffgehalt der Extrusionsmasse von mindestens 40 Vol.-% erreicht ist.

20

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP 93/00871

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl.⁵ C04B35/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl.⁵ C04B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|--|-----------------------|
| X | EP, A, 0 200 487 (3M) 5 November 1986 see page 4, line 20 - line 22; claims; examples | 1-8, 10-11 |
| A | see page 5, line 7 | 9, 12-15 |
| X | --- WO, A, 9 003 838 (ICI AUSTRALIA) 19 April 1990 see the whole document | 1-4 |
| A | --- US, A, 3 945 945 (NORTON CO.) 23 March 1976 see the whole document --- | 1-15 |
| | -/-- | |

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

2 August 1993 (02.08.83)

Date of mailing of the international search report

16 August 1993 (16.08.93)

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

-2-

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP 93/00871

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|---|-----------------------|
| A | CHEMICAL ABSTRACTS, Vol. 111, No. 24, 11 December 1989, Columbus, Ohio, US; abstract No. 218303h, ZUBOWA ET AL. 'THE PREPARATION OF GAMMA-ALUMINA GREEN BODIES WITH DEFINED PORE STRUCTURE' page 246; column R; see abstract & CHEM. TECH. Vol. 41, No. 9, LEIPZIG, GERMANY pages 387 - 391 | 1-15 |
| A | CHEMICAL ABSTRACTS; Vol. 104 Columbus, Ohio, US; abstract No. 51534a, 'CERAMIC POWDERS WITH MODIFIED SURFACES' page 28; column R; see abstract & JP, A, 60 123 560 (KAO CORP.) 2 July 1985 | |

ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO.

EP 9300871
SA 72558

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report.
The members are as contained in the European Patent Office EDP file on
The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information. 02/08/93

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|---|---------------------|----------------------------|---------------------|
| EP-A-0200487 | 05-11-86 | AU-B- 583912 | 11-05-89 |
| | | AU-A- 5610386 | 18-12-86 |
| | | CA-A- 1254238 | 16-05-89 |
| | | DE-A- 3683951 | 02-04-92 |
| | | JP-C- 1725350 | 19-01-93 |
| | | JP-B- 4012908 | 06-03-92 |
| | | JP-A- 61254685 | 12-11-86 |
| | | US-A- 4744802 | 17-05-88 |
| WO-A-9003838 | 19-04-90 | AU-A- 4336789 | 01-05-90 |
| | | CA-A- 2000514 | 13-04-90 |
| | | EP-A- 0451152 | 16-10-91 |
| | | US-A- 5196180 | 23-03-93 |
| US-A-3945945 | 23-03-76 | DE-A, B 2223401 | 30-11-72 |
| | | FR-A, B 2137775 | 29-12-72 |
| | | GB-A- 1373854 | 13-11-74 |

EPO FORM P0079

For more details about this annex : see Official Journal of the European Patent Office, No. 12/82

PCT/EP 93/00871

Internationales Akzentschreiben

Formblatt PCT/ISA/210 (Blatt 2) (Januar 1985)

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 93/00871

| III. EINSCHLAGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN (Fortsetzung von Blatt 2) | | |
|--|--|--------------------|
| Art * | Kennzeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile | Betr. Anspruch Nr. |
| A | <p>CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 111, no. 24, 11. Dezember 1989, Columbus, Ohio, US; abstract no. 218303h, ZUBOWA ET AL. 'THE PREPARATION OF GAMMA-ALUMINA GREEN BODIES WITH DEFINED PORE STRUCTURE' Seite 246 ;Spalte R ; siehe Zusammenfassung & CHEM.TECH. Bd. 41, Nr. 9, LEIPZIG, GERMANY Seiten 387 - 391</p> <p>---</p> | 1-15 |
| A | <p>CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 104 Columbus, Ohio, US; abstract no. 51534a, 'CERAMIC POWDERS WITH MODIFIED SURFACES' Seite 28 ;Spalte R ; siehe Zusammenfassung & JP,A,60 123 560 (KAO CORP.) 2. Juli 1985</p> <p>-----</p> | |

ANHANG ZUM INTERNATIONALEN RECHERCHENBERICHT ÜBER DIE INTERNATIONALE PATENTANMELDUNG NR.

EP 9300871
SA 72558

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten internationalen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

02/08/93

| Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument | Datum der Veröffentlichung | Mitglied(er) der Patentfamilie | Datum der Veröffentlichung |
|--|-------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|
| EP-A-0200487 | 05-11-86 | AU-B- 583912 | 11-05-89 |
| | | AU-A- 5610386 | 18-12-86 |
| | | CA-A- 1254238 | 16-05-89 |
| | | DE-A- 3683951 | 02-04-92 |
| | | JP-C- 1725350 | 19-01-93 |
| | | JP-B- 4012908 | 06-03-92 |
| | | JP-A- 61254685 | 12-11-86 |
| | | US-A- 4744802 | 17-05-88 |
| WO-A-9003838 | 19-04-90 | AU-A- 4336789 | 01-05-90 |
| | | CA-A- 2000514 | 13-04-90 |
| | | EP-A- 0451152 | 16-10-91 |
| | | US-A- 5196180 | 23-03-93 |
| US-A-3945945 | 23-03-76 | DE-A,B 2223401 | 30-11-72 |
| | | FR-A,B 2137775 | 29-12-72 |
| | | GB-A- 1373854 | 13-11-74 |

EPO FORM P0473

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82